

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI  
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0014917855

WPI Acc no: 2005-265546/

Related WPI Acc No: 2005-273260

XRAM Acc no: C2005-083793

**The use of a triblock film forming ethylenic copolymer in a cosmetic composition comprising a firming agent used to reduce wrinkles to give a longer lasting effect and prevent skin whitening when the agent is colloidal silica**

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA)

Inventor: CASSIN G; VICIC M

Patent Family: 1 patents, 1 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number </TH>	Kind	Date	Update	Type
FR 2860156	A1	20050401	FR 200311338	A	20030926	200528	B

Priority Applications (no., kind, date): FR 200311338 A 20030926

Patent Details					
Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
FR 2860156	A1	FR	82	0	

#### Alerting Abstract FR A1

**NOVELTY** - A cosmetic composition comprising at least one firming agent at 0.01- 20 wt.% and at least one film-forming, non-elastomeric, non-hydrosoluble linear block ethylenic copolymer present at 0.01-20 wt.%

**DESCRIPTION** - INDEPENDENT CLAIMS are included for

1. the use of the polymer to improve the persistence of the firming effect produced by the firming agent;
2. its use in a composition comprising an aqueous dispersion of colloidal inorganic particles, especially silica, to prevent whitening of the skin;
3. a method of cosmetic treatment of a wrinkled skin consisting of applying to the skin, especially around the eyes.

**USE** - The composition is used to suppress skin wrinkles by tensioning the skin.

**ADVANTAGE** - The composition comprising the polymer gives an instant reduction of small and large wrinkles and a longer lasting effect. When compositions contain colloidal inorganic particles dispersions, especially silica, the skin is not whitened.

### Technology Focus

**POLYMERS - Preferred Firming Agent:** The firming agent at a 7% concentration in water produces a retraction of isolated stratum corneum, measured with an extensometer more than 1% and most preferably 1.5% at 30(deg)C and 40% relative humidity. It is a synthetic or natural polymer, a mixture of silicates, microparticles of wax, colloidal particles of inorganic filler and mixtures of them. The synthetic polymers are polyurethane or acrylic polymers and copolymers, sulfonated isophthalic acid polymers, grafted silicone polymers, hydrosoluble or hydrodispersible polymers comprising hydrosoluble or hydrodispersible units and LCST units. The natural polymers are vegetable proteins and hydrolyzates, polysaccharides of vegetable origin, optionally as a microgel, latexes of vegetable origin and mixtures of them. The firming agent is present at 1-10 wt.%.

**Preferred Ethylenic Copolymer:** The polymer sequence comprises one or more primary and secondary blocks incompatible one with the other and with different glass transition temperatures (Tg). The blocks are connected by an intermediary block comprising at least one monomer constituting the first block and at least one monomer constituting the second block. The polymer has a polydispersity index above 2, more preferably 2.5 or higher and most preferably 2.8-6. Its weight average mol.wt. is 300000 or less, more preferably 35000-200000 and most preferably 45000-150000. Its number average mol.wt. is 70000 or less, more preferably 10000-60000 and most preferably 12000-50000. The difference in Tg between the blocks is greater than 20(deg)C, more preferably greater than 30(deg)C and most preferably greater than 40(deg)C. The first block has a Tg of 40(deg)C or higher (preferably 40-150(deg)C), 20(deg)C or lower or 20-40(deg)C and the second block a Tg in the same range, but different from the first block. The block with the higher Tg forms 20-90 wt.%, more preferably 30-80 wt.% and most preferably 50-70 wt of the polymer and that with the lower 5-75 wt.%, more preferably 15-50 wt.% and most preferably 25-45 wt.%. The monomers used for the first block, whether it is a homopolymer or copolymer are so chosen as to give the desired Tg for the block. These are: methacrylates of formula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ ,  
 $\text{R}_1 = 1\text{-}4\text{C unsubstituted alkyl, } 4\text{-}12\text{C cycloalkyl}$

, acrylates of Formula  $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$ ,  
 $\text{R}_2 = \text{isobornyl acrylate, tert-butyl}$

, (meth)acrylamides of Formula  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}')\text{-CO-N}(\text{R}_7, \text{R}_8)$ ,  
 $\text{R}' = \text{H, methyl;}$   
 $\text{R}_7 = \text{H, } 1\text{-}12\text{C alkyl;}$   
 $\text{R}_8 = \text{H, } 1\text{-}12\text{C alkyl, } 1,1\text{-dimethyl-3-oxobutyl when } \text{R}_7 \text{ is H}$

, The monomers used for the second block, whether it is a homopolymer or copolymer are so chosen as to give the desired Tg for the block. The monomers are: acrylates of Formula  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3 = 1\text{-}12\text{C alkyl but not tert-butyl in which are intercalated one or more O or N or S and optionally substituted with one or more of hydroxy or halogen, alkyl(1-12C)-O-POE}$

(polyethoxylated with 5-30 repetitions of the ethoxy unit), polyethoxylated group comprising 5-30 ethylene oxide units

. methacrylates of Formula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,

$\text{R}_4$ = 6-12C alkyl optionally intercalated with one or more O or N or S and optionally substituted with one or more of hydroxy or halogen

, vinyl esters of Formula  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH=CH}_2$ ,

$\text{R}_5$ = 4-12C alkyl

, vinyl alkyl(4-12C) ethers, N-alkyl(4-12C)acrylamides such as N-octylacrylamide, mixtures of them. The monomers giving a homopolymer with  $T_g$  20-40(deg)C are n-butyl methacrylate, cyclododecyl acrylate, neopentyl acrylate, isododecylacrylamide and mixtures of them. The first and/or the second blocks may comprise at least one additional monomer. These are hydrophilic monomers or ethylenically unsaturated monomer comprising one or more silicon atoms. More preferably these are: ethylenically unsaturated monomers comprising one or more carboxylic or sulfonic acid groups, ethylenically unsaturated monomers comprising one or more amine groups, methacrylates of Formula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$ ,

$\text{R}_6$ = 1-4C alkyl optionally substituted with hydroxyl or halogen

, methacrylates of Formula  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,

$\text{R}_9$ = 6-12C alkyl optionally containing intercalated O or N or S and optionally substituted with one or more hydroxy or halogen

. acrylates of Formula  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_{10}$ ,

$\text{R}_{10}$ = 1-12C alkyl substituted with one or more of hydroxy or halogen, alkyl(1-12C)-O-POE (polyethoxylated with 5-30 repetitions of the ethoxy unit), polyethoxylated group comprising 5-30 ethylene oxide units

. Most preferred polymers are

1. a polymer comprising a first poly(methyl methacrylate/acrylic acid) block with  $T_g$  70-110(deg)C and a second poly(methyl acrylate) block with  $T_g$  0-20(deg)C and an intermediate poly(methyl methacrylate/acrylic acid/methyl acrylate) block;
2. a polymer comprising a first poly(methyl methacrylate/acrylic acid/trifluoroethyl methacrylate) block with  $T_g$  70-100(deg)C and a second poly(methyl acrylate) block with  $T_g$  -0- 20(deg)C and an intermediate poly(methyl methacrylate/acrylic acid/methyl acrylate/trifluoroethyl methacrylate) block;
3. a polymer comprising a first poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate) block with  $T_g$  85-115(deg)C and a second poly(ethyl-2-hexyl acrylate) block with  $T_g$  -85 to -55(deg)C and an intermediate poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/ethyl-2- hexyl acrylate) block;

4. a polymer comprising a first poly(isobornyl acrylate/methyl methacrylate) block with Tg 85-115(deg)C and a second poly(ethyl-2-hexyl acrylate) block with Tg -85 to -55(deg)C and an intermediate poly(isobornyl acrylate/methyl methacrylate/ethyl-2-hexyl acrylate) block;
5. a polymer comprising a first poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate) block with Tg 95-125(deg)C and a second poly(ethyl-2-hexyl acrylate) block with Tg -85 to -5(deg)C and an intermediate poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/ethyl-2-hexyl acrylate) block;
6. a polymer comprising a first poly(isobornyl methacrylate/isobutyl methacrylate) block with Tg 85-115(deg)C and a second poly(isobutyl acrylate) block with Tg -35 to -55(deg)C and an intermediate poly(isobornyl methacrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate) block;
7. a polymer comprising a first poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate) block with Tg 95-125(deg)C and a second poly(isobutyl acrylate) block with Tg -35 to -5(deg)C and an intermediate poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/isobutyl acrylate) block;
8. a polymer comprising a first poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate) block with Tg 60-90(deg)C and a second poly(isobutyl acrylate) block with Tg -35 to -5(deg)C and an intermediate poly(isobornyl acrylate/isobutyl methacrylate/isobutyl acrylate) block;
9. a polymer comprising a first poly(isobornyl acrylate/methyl methacrylate) block with Tg 100(deg)C and a second poly(ethyl-2-hexyl acrylate) block with Tg -70(deg)C and an intermediate poly(isobornyl acrylate/methyl methacrylate/ethyl-2-hexyl acrylate) block;
10. a polymer comprising a first poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate) block with Tg 110(deg)C and a second poly(ethyl-2-hexyl acrylate) block with Tg -70(deg)C and an intermediate poly(isobornyl acrylate/isobornyl methacrylate/ethyl-2-hexyl acrylate) block.

Preferred Fatty Phase: The composition comprises a fatty phase.

Preferred Presentation: The polymer is presented in the form of an emulsion.

Basic Derwent Week: 200528

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 860 156

②① N° d'enregistrement national : 03 11338

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/48

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26.09.03.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 01.04.05 Bulletin 05/13.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : VICIC MARCO et CASSIN  
GUILLAUME.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN AGENT TENSEUR ET UN POLYMERE ETHYLENIQUE  
SEQUENCE PARTICULIER.

⑤⑦ La présente invention a trait à une composition cos-  
métique, notamment antirides, comprenant dans un milieu  
physiologiquement acceptable:

-au moins un agent tenseur, ledit agent tenseur étant  
présent en une teneur allant de 0,01 à 20% du poids total de  
la composition; et

-au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire fil-  
mogène non élastomère et non hydrosoluble, ledit polymère  
étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20% du poids  
total de la composition.

Cette composition permet d'apporter aux matières kéra-  
tiniques auxquelles elle est appliquée un effet tenseur réma-  
nent.

FR 2 860 156 - A1



COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN AGENT TENSEUR ET  
UN POLYMERE ETHYLENIQUE SEQUENCE PARTICULIER

DESCRIPTION

5    DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à une composition cosmétique, notamment une composition antirides, comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un agent tenseur et un polymère particulier  
10    apte à engendrer une rémanence de l'effet tenseur induit par l'agent tenseur.

La présente invention a trait à l'utilisation de ce polymère particulier pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent  
15    tenseur.

La présente invention a trait à l'utilisation de ce polymère particulier dans une composition comprenant une dispersion colloïdale de particules inorganiques pour prévenir le blanchiment de  
20    la peau.

Enfin, la présente invention a trait à un procédé de traitement d'une peau ridée en appliquant sur ladite peau une composition telle que définie ci-dessus.

25    Le domaine général de l'invention est donc celui du vieillissement de la peau.

Au cours du vieillissement de la peau, il apparaît différents signes se traduisant notamment par une modification de la structure et des fonctions  
30    cutanées. L'un de ces principaux signes est l'apparition de ridules et de rides profondes dont

l'importance et le nombre croissent avec l'âge. Le microrelief de la peau devient moins régulier et présente un caractère anisotrope.

## 5 ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Il est courant de traiter ces signes de vieillissement par des compositions cosmétiques contenant des actifs susceptibles de lutter contre le vieillissement, tels que les  $\alpha$ -hydroxyacides, les  $\beta$ -hydroxyacides et les rétinoïdes. Ces actifs agissent notamment sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Cependant, ces actifs présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps d'application, à savoir un temps pouvant aller de quelques jours à plusieurs semaines.

Or, les besoins actuels tendent de plus en plus vers l'obtention de compositions permettant d'obtenir un effet immédiat, conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition, même temporaire, des marques de fatigue. De telles compositions sont des compositions comprenant des agents tenseurs. On précise que, par « agent tenseur » on entend des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et y faire diminuer voire disparaître de façon immédiate les rides et les ridules.

Ces agents tenseurs peuvent être notamment des polymères d'origine naturelle ou synthétique en dispersion aqueuse, capables de former un film

provoquant la rétraction du *stratum corneum*, la couche cornée superficielle de l'épiderme. L'utilisation cosmétique ou dermatologique de tels systèmes polymériques pour atténuer les effets du vieillissement de la peau et décrite dans la demande de brevet FR-A-2,758,083 [1].

Ces systèmes polymériques tenseurs présentent cependant parfois une impression d'inconfort chez certains utilisateurs, notamment ceux présentant une peau fragile. En outre, l'effet tenseur qu'ils procurent ne dure pas très longtemps, dans la mesure où le film formé sur la peau a tendance à se fissurer sous l'effet des mimiques. Ces agents tenseurs forment en effet sur la peau un film relativement rigide et peu souple.

La demanderesse a constaté de façon surprenante que l'utilisation de polymères particuliers en association avec un agent tenseur dans une composition cosmétique permettait d'obtenir des films présentant un effet tenseur durable, lesdits films étant du point de vue mécanique souples et déformables.

En outre, il est apparu à la Demanderesse que ces polymères particuliers avaient de plus la propriété d'éviter le blanchiment de la peau consécutif à l'application sur celle-ci de compositions comprenant comme agents tenseurs des dispersions colloïdales de particules inorganiques, en particulier de silice.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention concerne, selon un premier objet, une composition cosmétique, notamment



une composition antirides, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable:

- au moins un agent tenseur, ledit agent tenseur étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20 % du poids total de la composition, et
- au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère et non hydrosoluble, ledit polymère étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20% du poids total de la composition.

L'utilisation de polymères tels que définis précédemment en association avec un agent tenseur permet de conférer à la composition dans laquelle ils sont inclus un effet tenseur rémanent, c'est-à-dire un effet tenseur qui présente une certaine durabilité dans le temps, le polymère assurant un rôle de renfort du film tenseur. Un test visant à mettre en évidence cette propriété de rémanence d'une telle association est exposé dans la partie expérimentale de cette description. On précise que cette rémanence est justifiée dans le cadre de cette invention par l'amélioration des propriétés mécaniques du film tenseur.

Avant d'entrer plus en détail dans la description, nous proposons les définitions suivantes.

Par agent tenseur, on entend, selon l'invention, tout agent produisant à une concentration de 7% dans l'eau une rétraction du *stratum corneum* isolé, mesuré avec un extensomètre, de plus de 1%, et de préférence de plus de 1,5% à 30°C sous une humidité relative de 40%.

Le protocole de détermination de rétraction du *stratum corneum* est le suivant :

Le pouvoir tenseur des agents tenseurs  
5 décrits dans le présent document à été mesuré à l'extensomètre.

Le principe de la méthode consiste à mesurer la longueur d'une éprouvette de *stratum corneum* isolé à partir de peau humaine provenant d'une  
10 opération chirurgicale, avant et après traitement avec les compositions à tester.

Pour ce faire, l'éprouvette est placée entre les deux mâchoires de l'appareil dont l'une est  
15 fixe et l'autre mobile, dans une atmosphère à 30°C et 40% d'humidité relative. On exerce une traction sur l'éprouvette, et on enregistre la courbe de la force (en grammes) en fonction de la longueur (en millimètres), la longueur zéro correspondant au contact  
20 entre les deux mors de l'appareil. On trace ensuite la tangente à la courbe dans sa région linéaire. L'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses correspond à la longueur apparente  $L_0$  de l'éprouvette à force nulle. On détend ensuite  
25 l'éprouvette puis on applique sur le *stratum corneum* 2 mg/cm<sup>2</sup> de la composition à tester (solution à 7% de l'agent tenseur considéré). Après 15 minutes de séchage, les étapes ci-dessus sont à nouveau mises en œuvre pour déterminer la longueur  $L_1$  de l'éprouvette  
30 après traitement. Le pourcentage de rétraction est défini par : % rétraction =  $100 \times (L_1 - L_0) / L_0$ . Pour

-----

caractériser un effet tenseur, ce pourcentage doit être négatif et l'effet tenseur est d'autant plus important que la valeur absolue du pourcentage de rétraction est élevée.

5                    Par polymère éthylénique, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

10                   Par polymère séquencé, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un polymère comprenant au moins deux séquences distinctes, de préférence, au moins trois séquences distinctes.

15                   Le polymère selon l'invention est un polymère à structure linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

20                   Par polymère filmogène, on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

25                   Par polymère non élastomère, on entend un polymère qui, lorsqu'il soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

30                   De manière plus spécifique, par « polymère non élastomère », on désigne un polymère ayant une

recouvrance instantanée  $R_i < 50\%$  et une recouvrance retardée  $R_{2h} < 70\%$  après avoir subi un allongement de 30%.

De préférence,  $R_i$  est  $< 30\%$  et  $R_{2h} < 50\%$ .

5 Plus précisément, le caractère non élastomérique du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée  
10 puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à  $23 \pm 5^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 10\%$  d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ  $100\ \mu\text{m}$  d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple, à l'emporte-pièce) d'une  
15 largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

On impose à ces échantillons sous forme d'éprouvettes une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité  
20 que pour le séchage.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale ( $l_0$ ) de l'éprouvette.

25 On détermine la recouvrance instantanée  $R_i$  de la manière suivante :

-on étire l'éprouvette de 30% ( $\epsilon_{\text{max}}$ ), c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale ( $l_0$ ) ;

-on relâche la contrainte en imposant une  
30 vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit

50 mm/min et on mesure l'allongement de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte nulle ( $\epsilon_i$ ).

La recouvrance instantanée  $R_i$  (en %) est  
5 déterminée par la formule suivante :

$$R_i = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) * 100$$

Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure après deux heures le taux d'allongement résiduel  
10 de l'éprouvette en pourcentage ( $\epsilon_{2h}$ ), 2 heures après retour à la contrainte nulle.

La recouvrance retardée en %  $R_{2h}$  (en %) est donnée par la formule ci-après :

$$R_{2h} = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max}) * 100$$

15 A titre indicatif, un polymère selon un mode préférentiel, présente une recouvrance instantanée  $R_i$  de 10% et une recouvrance retardée  $R_{2h}$  de 30%.

Par « polymère non hydrosoluble », on entend que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou  
20 dans un mélange d'eau et d'alcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol, ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

25 Comme mentionné ci-dessus, la composition selon l'invention comprend au moins un agent tenseur. Ledit agent est compris dans la composition en une teneur allant de 0,01 à 20% du poids total de la  
30 composition, de préférence de 1% à 10%.

Ledit agent tenseur peut notamment être choisi parmi :

- a) les polymères synthétiques;
- b) les polymères d'origine naturelle ;
- 5 c) les silicates mixtes ;
- d) les microparticules de cire ;
- e) les particules colloïdales de charges inorganiques
- et les mélanges de ceux-ci.

10

a) Les polymères synthétiques.

Les polymères synthétiques utilisables en tant qu'agent tenseur peuvent être choisis parmi :

15

-les polymères et copolymères de polyuréthane ;

-les polymères et copolymères acryliques ;

-les polymères d'acide isophtalique sulfoné ;

20

-les polymères siliconés greffés ;

-les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et des unités à LCST

-et les mélanges de ceux-ci.

25

Les copolymères de polyuréthane, les copolymères acryliques et les autres polymères synthétiques selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polycondensats, les polymères

30 hybrides et les réseaux de polymères interpénétrés (IPNs).

Par "réseau de polymères interpénétrés" au sens de la présente invention, on entend un mélange de deux polymères enchevêtrés, obtenu par polymérisation et/ou réticulation simultanée de deux types de monomères, le mélange obtenu ayant une température de transition vitreuse unique.

Des exemples d'IPNs convenant à une mise en œuvre dans la présente invention, ainsi que leur procédé de préparation, sont décrits dans les brevets US-6,139,322 [2] et US-6,465,001 [3], par exemple.

De préférence, l'IPN selon l'invention comprend au moins un polymère polyacrylique et, plus préférentiellement, il comprend en outre au moins un polyuréthane ou un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène.

Selon une forme d'exécution préférée, l'IPN selon l'invention comprend un polymère polyuréthane et un polymère polyacrylique. De tels IPNs sont notamment ceux de la série Hybridur qui sont disponibles dans le commerce auprès de la société AIR PRODUCTS.

Un IPN particulièrement préféré se trouve sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules ayant une taille moyenne, en poids, comprise entre 90 et 110 nm et une taille moyenne, en nombre, d'environ 80 nm. Cet IPN a de préférence une température de transition vitreuse,  $T_g$ , qui va d'environ  $-60^{\circ}\text{C}$  à

+100°C. Un IPN de ce type est notamment commercialisé par la société AIR PRODUCTS sous la dénomination commerciale Hybridur X-01602. Un autre IPN convenant à une utilisation dans la présente invention est  
5 référencé Hybridur X18693-21.

D'autres IPNs convenant à une mise en œuvre dans la présente invention comprennent les IPNs constitués du mélange d'un polyuréthane avec un  
10 copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène. Ces IPNs peuvent notamment être préparés comme décrit dans le brevet US-5,349,003 [4]. En variante, ils sont disponibles dans le commerce sous forme de dispersion colloïdale dans l'eau, dans un  
15 rapport du copolymère fluoré au polymère acrylique comprise entre 70:30 et 75:25, sous les dénominations commerciales KYNAR RC-10,147 et KYNAR RC-10,151 auprès de la société ATOFINA.

20 Des exemples de polymères siliconés greffés sont indiqués dans la demande EP-1 038 519 [5], qui est incorporée ici par référence. Un exemple préféré de polymère siliconé greffé est le polysilicone-8 (nom CTFA) qui est un polydiméthylsiloxane sur lequel sont  
25 greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle. Un polymère de ce type est notamment disponible sous la dénomination  
30 commerciale VS 80 (à 10% dans l'eau) ou LO 21 (sous forme pulvérulente) auprès de la société 3M. Il s'agit



d'un copolymère de polydiméthylsiloxane à groupements propylthio, d'acrylate de méthyle, de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique.

5 Les polymères synthétiques susmentionnés peuvent se présenter sous forme de latex. Comme latex approprié pouvant être utilisé selon l'invention en tant qu'agent tenseur, on peut citer notamment les dispersions de polyesters-polyuréthane  
10 et de polyéther-polyuréthane telles que celles commercialisées sous les dénominations « Avalure UR410 et UR460 » par la société Noveon, et sous les dénominations « Neorez R974 », « Neorez R981 », « Neorez R970 », ainsi que les dispersions de  
15 copolymère acrylique telles que celles commercialisées sous la dénomination « Neocryl XK-90 » par la société Avecia.

On pourra aussi utiliser selon l'invention des polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles  
20 comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et comprenant des unités à LSCT, lesdites unités à LCST présentant, en particulier, une température de démixtion dans l'eau de 5 à 40°C à une concentration massique de 1%. Ce type de polymère est  
25 plus amplement décrit dans la demande de brevet FR 2 819 429 [6].

b) Les polymères d'origine naturelle.

Les polymères d'origine naturelle utilisables en tant qu'agent tenseur peuvent être choisis parmi :

- les protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales ;
- les polysaccharides d'origine végétales éventuellement sous forme de microgels, tels que l'amidon ;
- les latex d'origine végétale,
- et les mélanges de ceux-ci.

Des exemples de protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales utilisables comme agents tenseurs selon l'invention sont constitués des protéines et hydrolysats de protéines de maïs, de seigle, de froment, de sarrasin, de sésame, d'épeautre, de pois, de fève, de lentille, de soja et de lupin.

Des polysaccharides convenant pour la formulation des compositions selon l'invention sont tous des polysaccharides d'origine naturelle, capables de former des gels thermoréversibles ou réticulés ainsi que des solutions. On entend par thermoréversible le fait que l'état gel de ces solutions de polymère est obtenu de façon réversible une fois la solution refroidie en dessous de la température de gélification caractéristique du polysaccharide utilisé.

Une première famille de polysaccharides d'origine naturelle qui peut être utilisée dans la

présente invention est constituée par les carraghénanes et tout particulièrement le kappa-carraghénane et le iota-carraghénane. Ce sont des polysaccharides linéaires présents dans certaines algues rouges. Ils  
5 sont constitués de résidus  $\beta$ -1,3 et  $\alpha$ -1,4 galactoses en alternance, de nombreux résidus galactoses pouvant être sulfatés. Cette famille de polysaccharides est décrite dans le livre « Food Gels » édité par Peter HARRIS, Elsevier 1989, chap.3 [7]. Une autre famille de  
10 polysaccharides qui peut être utilisée est constituée par les Agars. Ce sont également des polymères extraits d'algues rouges et ils sont constitués de résidus 1,4-L-galactose et 1,3-D-galactose en alternance. Cette famille de polysaccharides est également décrite dans  
15 le chapitre 1 du livre « Food Gels » [8] mentionné précédemment. Une troisième famille de polysaccharides est constituée par des polysaccharides d'origine bactérienne appelés gellanes. Ce sont des polysaccharides constitués d'une alternance de résidus  
20 glucose, acide glucoronique et rhamnose. Ces gellanes sont décrits en particulier au chapitre 6 du livre « Food Gels » [9] mentionné précédemment. Dans le cas des polysaccharides formant des gels de type réticulé, en particulier induits par ajout de sels, on citera les  
25 polysaccharides appartenant à la famille des alginates et des pectines.

On peut aussi citer les chitosanes et leurs dérivés, les pullulanes et leurs dérivés, ainsi que les  
30 mélanges de polymères de charges opposés qui par le

biais d'interactions électrostatiques forment des complexes.

Les polysaccharides tenseurs peuvent être  
5 présents sous forme de microgels tels que décrit dans  
FR 2 829 025 [10].

Une catégorie de polysaccharides  
utilisables selon l'invention particulièrement  
10 intéressante est constituée par l'amidon et ses  
dérivés.

L'amidon est un produit naturel bien connu  
de l'homme du métier. Il consiste en un polymère ou un  
mélange de polymères, linéaires ou branchés, constitués  
15 d'unités d' $\alpha$ -D-glucopyranosyle. L'amidon est décrit en  
particulier dans « KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL  
TECHNOLOGY, 3<sup>ème</sup> édition, volume 21, p.492-507, Wiley  
Interscience, 1983 » [11].

L'amidon employé selon la présente  
20 invention peut être de toute origine : riz, maïs, pomme  
de terre, manioc, pois, froment, avoine, etc. Il peut  
être naturel ou éventuellement modifié par un  
traitement de type réticulation, acétylation,  
oxydation. Il peut être éventuellement greffé.

25 Comme amidons utilisables dans la  
composition selon l'invention, on peut citer par  
exemple celui commercialisé par la société Lambert-  
Rivière sous la dénomination Remi Dri.

30

## c) Les silicates mixtes.

Une autre classe d'agents tenseurs utilisables selon l'invention est constituée par  
5 les silicates mixtes. Par cette expression, on entend tous les silicates d'origine naturelle ou synthétique renfermant plusieurs types de cations choisis parmi les métaux alcalins (par exemple Na, Li, K) ou alcalino-terreux (par  
10 exemple Be, Mg, Ca) et les métaux de transition.

On utilise de préférence des phyllosilicates, à savoir des silicates ayant une structure dans laquelle les tétraèdres  $\text{SiO}_4$   
15 sont organisés en feuillets entre lesquels se trouvent enfermés les cations métalliques.

Une famille de silicates particulièrement préférée comme agents tenseurs  
20 est celle des laponites. Les laponites sont des silicates de magnésium, de lithium et de sodium ayant une structure en couches semblable à celle des montmorillonites. La laponite est la forme synthétique du minéral naturel appelé  
25 "hectorite". On peut utiliser par exemple la laponite commercialisée sous la dénomination Laponite XLS ou Laponite XLG par la société ROCKWOOD.

## d) Les microdispersions de cire.

Une autre classe encore d'agents tenseurs utilisables dans la présente invention est constituée par les microparticules de cire. Il s'agit de particules ayant un diamètre généralement inférieur à 5  $\mu\text{m}$ , ou mieux, à 0,5  $\mu\text{m}$ , et constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires choisies par exemple parmi les cires de Carnauba, de Candelila ou d'Alfa. Le point de fusion de la cire ou du mélange de cires est de préférence compris entre 50°C et 150°C.

## e) Les particules colloïdales de charges inorganiques.

En variante encore, on peut utiliser comme agent tenseur selon l'invention des particules colloïdales de charges inorganiques. Par "particules colloïdales", on entend des particules colloïdales en dispersion dans un milieu aqueux, hydroalcoolique, alcoolique ayant un diamètre moyen en nombre compris entre 0,1 et 100 nm, de préférence entre 3 et 30 nm.

Des exemples de charges inorganiques comprennent : la silice, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'alumine, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de calcium, l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane. Une charge inorganique particulièrement préférée est la silice. Des particules colloïdales de silice sont notamment disponibles sous forme de dispersion aqueuse de silice colloïdale auprès

de la société CATALYSTS & CHEMICALS sous les dénominations commerciales COSMO S-40 et COSMO S-50.

Un exemple particulier de particules colloïdales de charges minérales peut être les  
5 particules colloïdales composites silice-alumine. Par composite silice-alumine, on entend des particules de silice dans lesquelles les atomes d'aluminium ont été substitués en partie par des atomes de silice. Ces particules se présentent sous la forme de dispersions  
10 aqueuses et n'ont aucunes propriétés épaississantes dans l'eau, l'alcool, l'huile et tous autres solvants. A une concentration supérieure ou égale à 15% en poids dans l'eau, la viscosité des solutions ainsi obtenues est inférieure à 0,05 Pa.s pour un taux de cisaillement  
15 égale à  $10 \text{ s}^{-1}$ . Les mesures sont réalisées à  $25^\circ\text{C}$  à l'aide d'un rhéomètre RheoStress RS150 de Haake en configuration cône-plan, les mensurations du cône de mesure étant :  
diamètre : 60 mm et angle :  $2^\circ$ .

20

A un pH 7, les particules colloïdales composites silice-alumine selon l'invention ont un potentiel zêta inférieur à -20 mV et de préférence inférieur à -25 mV. Les mesures sont réalisées à  $25^\circ\text{C}$  à  
25 l'aide d'un appareil DELSA 440SX de COULTER Scientific Instrument.

Comme particules colloïdales composites silice-alumine utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer par exemple celles  
30 commercialisées par la société Grace sous les noms de Ludox AM, Ludox HSA et Ludox TMA.

Comme mentionné précédemment, la composition comporte un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère et non hydrosoluble.

5 Ce polymère particulier en association avec un agent tenseur confère à la composition, dans laquelle il est incorporé, un effet tenseur rémanent, grâce à sa capacité à renforcer le film tenseur tout en lui apportant des propriétés de souplesse. Cette  
10 rémanence est quantifiée selon l'invention par la mesure de l'amélioration des propriétés mécaniques du film tenseur (plus particulièrement par la mesure de l'amélioration de la résistance à la rupture), comme cela sera explicité dans le protocole figurant dans la  
15 partie expérimentale de cette description.

Ce polymère est présent dans la composition à une teneur allant de 0,01 à 20% du poids total de la composition, de préférence de 1 à 10%, ledit polymère étant présent, de préférence, au plus en une quantité  
20 égale à celle de l'agent tenseur.

Ce type de polymère selon l'invention comprend avantageusement au moins une première séquence (ou bloc) et au moins une deuxième séquence (ou bloc) incompatibles l'une avec l'autre et ayant des  
25 températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième  
30 séquence, ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.



Les Tg des première et deuxième séquences sont des Tg théoriques calculées selon la loi de Fox.

5 Par « séquences incompatibles l'une avec l'autre », on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le solvant de polymérisation majoritaire  
10 en poids du polymère séquencé, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique ( $10^5$  Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5% en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et solvant), étant entendu que :

15 i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10 et que

ii) chacun des polymères correspondant à la première et deuxième séquences a une masse moléculaire  
20 moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé  $\pm 15\%$ .

Dans le cas d'un mélange de solvants de polymérisation, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs solvants présents en proportions massiques identiques,  
25 ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

Bien entendu, dans le cas d'une polymérisation réalisée dans un solvant unique, celui-ci constitue le solvant majoritaire.

30 Le segment intermédiaire, qui est une séquence comprenant au moins un monomère constitutif de

la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, permet de « compatibiliser » ces séquences.

5                    On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

10                   L'indice de polydispersité  $I$  du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids  $M_w$  sur la masse moyenne en nombre  $M_n$ .

15                   On détermine les masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ ) et en nombre ( $M_n$ ) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

20                   La masse moyenne en poids ( $M_w$ ) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

25                   La masse moyenne en nombre ( $M_n$ ) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

30                   De préférence, l'indice de polydispersité du polymère selon l'invention est supérieur à 2, par

exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.

5

Chaque séquence ou bloc du polymère selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

10 Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la  
15 première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de  
20 la première séquence et de la deuxième séquence.

Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux au moins à 95% et encore mieux à 100%.

25

Avantageusement, la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse  $T_g$  comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

Selon l'invention, les première et deuxième séquences ont des températures de transition vitreuse différentes.

5 Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des Tg théoriques déterminées à partir des Tg théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de  
10 référence tel que le Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$1/T_g = \sum_i (w_i / T_{gi}) ,$$

15  $\sum_i$  représentant le symbole somme en i,  $w_i$  étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et  $T_{gi}$  étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i.

20 Sauf indication contraire, les Tg indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des Tg théoriques.

25 L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 20°C, de préférence supérieur à 30°C et mieux supérieur à 40°C.

En particulier, la première séquence peut  
30 être choisie parmi :

- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,

- b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
  - c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,
- 5 et la deuxième séquence choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

- 10 « compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et  
« de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

- 15 a) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C a par exemple une Tg allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par  
20 exemple de 50°C à 120 °C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C .

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un  
25 copolymère.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces  
30 monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C. Cette première séquence

peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

- 5                    Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à
- 10 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :
- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à
  - 15 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et
  - des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg
  - 20 inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20 à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux
  - 25 inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C à, tels que décrits plus loin, .

Les monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou

30 égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les

monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

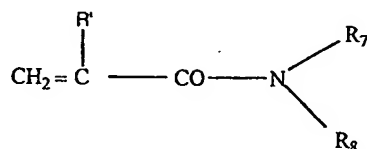
- 5 - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$   
 dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $\text{R}_1$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,

10

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$   
 dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  tel qu'un groupe isobornyle ou un groupe tertio butyle,

15

- les (méth)acrylamides de formule :



- 20 dans laquelle  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyle ; ou  $\text{R}_7$  représente H et  $\text{R}_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $\text{R}'$  désigne H ou méthyle.

25

Comme exemples de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le  
5 (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

b) Séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C

10 La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

15

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

20

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence  
25 peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

30

Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de



plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

- 5 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à  
10 0°C et
- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence  
15 supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

20

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

Les monomères dont l'homopolymère a une Tg  
25 inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
R<sub>3</sub> représentant un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, linéaire ou  
30 ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou

- plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou R<sub>3</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-O-POE (polyoxyéthylène avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois), tel qu'un groupe méthoxy-POE, ou R<sub>3</sub> représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;
- 10 - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_4$ , R<sub>4</sub> représentant un groupe alkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi
- 15 O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I, F) ;
- 20 - les esters de vinyle de formule  $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$  où R<sub>5</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié ;
- 25 - les éthers de vinyle et d'alkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>, tels que le butyle vinyle éther et le lauryl vinyle éther ;
- les N-alkyl en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

30

Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-  
5 2 hexyle et leurs mélanges.

De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de  
10 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

c) Séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C

15 La séquence qui a une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères (ou monomère  
20 principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de  
25 l'homopolymère correspondant va de 20°C à 40°C).

Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate  
30 de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu en totalité ou en partie :

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et/ou
- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut, lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité d'au moins un monomère choisis parmi l'acide acrylique, les esters

d'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les esters d'acide méthacrylique et leurs mélanges.

De préférence, le polymère selon  
5 l'invention ne comprend pas de styrène ou de dérivés du styrène comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène. En outre, selon un mode préféré de l'invention, le polymère selon l'invention est un polymère non siliconé, c'est-à-dire  
10 un polymère exempt d'atome de silicium.

Chacune des première et/ou deuxième séquence, peut(nt) comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères  
15 appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la  
20 température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

- a) les monomères hydrophiles tels que :
- 25 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :
- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique,  
30 l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide

- acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le
- 5 méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle,
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme
- 10 la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_6$
- 15 dans laquelle  $\text{R}_6$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme
- 20 le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_9$ ,  $\text{R}_9$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou
- 25 ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
- 30 - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,

R<sub>10</sub> représentant un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R<sub>10</sub> représente un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R<sub>10</sub> représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène.

b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris ( triméthylsiloxo ) silane, - et leurs mélanges.

Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement, lorsqu'ils sont présents, une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

Le polymère selon l'invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),
- 5 - une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un
- 10 taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,
- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange
- 15 est ramené à température ambiante,
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Par solvant de polymérisation, on entend un

20 solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisis notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges.

25 De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol ou l'isododécane.

Le temps T correspond à un taux de conversion de 90%, c'est-à-dire à un pourcentage en

30 monomères constitutifs de la première séquence consommés de 90%.



La température de polymérisation va de préférence de 60 à 120°C et préférentiellement de 80 à 100°C.

L'initiateur de polymérisation peut être  
5 choisi parmi les peroxydes organiques comprenant de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer, par exemple, le 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane commercialisé sous la référence Trigono<sup>x</sup>®141 par la société Akzo Nobel.

10

#### Premier mode de réalisation

Selon un premier mode de réalisation, le polymère selon l'invention comprend une première  
15 séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et une deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

20 De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels  
25 que les monomères décrits plus haut.

Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de  
30 transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, tels que les monomères décrits plus haut.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

10

Ainsi, selon une première variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle / acide acrylique),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle).

Selon une seconde variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle),

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle).

Selon une troisième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

Selon une quatrième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

5                    Selon une cinquième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle / méthacrylate  
10 d'isobornyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère  
15 statistique (acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle).

                  Selon une sixième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 20 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à  
25 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

30

Selon une septième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- 10 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle).

Selon une huitième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),
- 20 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

Une composition cosmétique particulièrement avantageuse selon l'invention est une composition cosmétique, dans laquelle :

- 30 - le polymère éthylénique comporte une première séquence ou bloc poly(acrylate

d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) ; et  
- l'agent tenseur est une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

Une autre composition cosmétique particulièrement avantageuse selon l'invention est une composition cosmétique, dans laquelle :

- le polymère éthylénique comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) ; et
- l'agent tenseur est une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

#### Second mode de réalisation

Selon un second mode de réalisation, le polymère selon l'invention comprend une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au point c) et une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale

à 20°C, telle que décrite plus haut au point b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au point a) ci-dessus.

5 De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

10 Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

15 Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et  
20 encore mieux de 20 à 50%.

De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère  
25 correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou ayant une Tg  
30 supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

Ainsi, selon une première variante de ce second mode de réalisation, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 5 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,
- 10 - une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères acrylate d'éthyl-2-hexyle, et
- 15 - une séquence intermédiaire constituée d'un polymère statistique méthacrylate de méthyle, acide acrylique et acrylate d'éthyl-2-hexyle.

Selon une seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 20 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 25 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle/méthacrylate de 30 méthyle).



Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique),
- une deuxième séquence de Tg isupérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle/acide acrylique).

La composition selon l'invention comprend généralement une phase grasse dans laquelle le polymère décrit ci-dessus est soluble, c'est-à-dire dans laquelle il forme une solution moléculaire, ou dans laquelle il est dispersible.

Ladite phase grasse représente, par exemple, de 0,5 à 80% en poids total de la composition, de préférence de 1 à 55% en poids et mieux encore de 1 à 25% en poids.

La composition comprend également avantageusement une phase aqueuse dans laquelle se trouve généralement l'agent tensif, bien qu'il puisse en variante se trouver dans la phase grasse selon sa nature.

Il est entendu que ladite composition cosmétique comprendra également un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu

compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

Ledit milieu physiologiquement acceptable  
5 est généralement cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qu'il présente une odeur, une couleur et un toucher agréables, compatibles avec une utilisation cosmétique, et ne génère pas d'inconforts (picotements, tiraillements, rougeurs) susceptibles de détourner  
10 l'utilisateur.

La phase grasse de la composition selon l'invention peut être notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général)  
15 et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut en outre contenir des solvants organiques  
20 lipophiles.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables selon l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les  
25 huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acide heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de  
30 sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique,

l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que l'isododécane, les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, un polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphenylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphenyl

diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90%, et mieux de 0,1 à 85% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que des agents épaississants, des agents séquestrants, des parfums, des agents alcalinisants ou acidifiants, des conservateurs, des filtres solaires, des tensioactifs, des charges, des pigments et colorants, et leurs mélanges.

Elle peut également contenir des actifs anti-âge à effet complémentaire aux polymères définis précédemment, tels qu'au moins un composé choisi parmi les agents desquamants, les agents hydratants, les agents stimulant la prolifération et/ou la différenciation des kératinocytes, les agents stimulant la synthèse du collagène et/ou de l'élastine ou prévenant leur dégradation, les agents dépigmentants, les agents anti-glycation, les agents stimulant la synthèse de glycosaminoglycannes, les agents dermo-décontractants ou myorelaxants, les agents anti-oxydants et anti-radicalaires, et leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas ou

substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se  
5 présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau dans huile (E/H) ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de  
10 vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de des connaissances générales,  
15 en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

20 La présente invention a trait, selon un second objet à l'utilisation d'un polymère éthylénique tel que défini précédemment pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur.

La rémanence de l'effet tenseur est  
25 quantifiée par un test figurant dans la partie expérimentale de cette description.

Selon un troisième objet, la présente invention a trait à l'utilisation d'un polymère éthylénique tel que défini précédemment dans une  
30 composition cosmétique comprenant une dispersion aqueuse de particules colloïdales inorganiques, en

particulier de silice, pour prévenir le blanchiment de la peau.

Enfin, la présente invention a trait, selon  
5 un quatrième objet, à un procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition telle définie précédemment.

L'application se fait selon les techniques  
10 habituelles, par exemple par application de crèmes, de gels, de sérums, de lotions, sur la peau destinée à être traitée, en particulier la peau du contour de l'oeil. Dans le cadre de ce procédé, la composition peut être, par exemple, une composition de soin ou une  
15 composition de maquillage, en particulier de fond de teint.

L'invention va maintenant être décrite en  
référence aux exemples suivants donnés à titre  
20 illustratif et non limitatif.

#### EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Différentes polymères et formulations ont  
été préparées, incorporant des polymères tels que  
25 définis ci-dessus en association avec des agents tenseurs, et testées afin de mettre en évidence l'amélioration de la rémanence de l'effet tenseur induit par l'utilisation de tels polymères dans ces compositions.

30 Avant de procéder à l'exposé détaillé des préparations de polymères et de formulations, nous

allons exposer un protocole permettant de quantifier la rémanence de l'effet tenseur induit par l'association polymère/agent tenseur susmentionné.

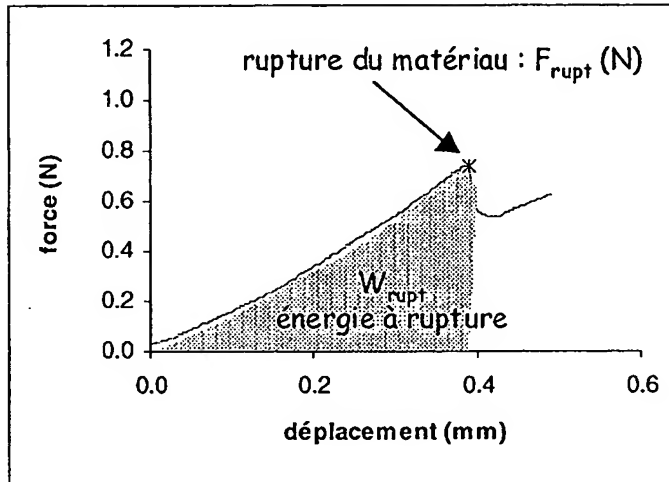
5                    \*Protocole de quantification de la  
rémanence de l'effet tenseur.

Principe du test

10                    Les propriétés de rémanence que nous  
recherchons sont atteintes grâce à l'introduction de  
composés jouant le rôle de renfort, ces composés étant  
les polymères éthyléniques tels que définis ci-dessus.  
Le potentiel renforçateur des composés que nous  
15 utilisons a été quantifié à partir de la mesure de la  
résistance à la rupture des matériaux (dans le cas  
présent une crème anti rides).

                    L'essai consiste à solliciter en  
20 compression jusqu'à rupture le matériau déposé en  
surface d'une mousse souple et déformable.  
L'utilisation de ce support en mousse permet d'imposer  
une importante déformation au matériau déposé en  
surface, et donc une quantification de sa résistance à  
25 la rupture. La sollicitation mécanique en compression  
est exercée à l'aide d'un poinçon cylindrique de  
diamètre 1mm ; la vitesse de déplacement du poinçon  
étant de 0.1mm/s. L'essai est réalisé à l'aide d'un  
analyseur de texture TA-XT2i commercialisé par la  
30 société Stable Micro System. Il est ainsi obtenu une  
courbe force F (en N) en fonction du déplacement d (en

mm) à partir de laquelle il est possible de déterminer le point de rupture du matériau :



Exemple de courbe Force en fonction du déplacement

5

Deux paramètres sont retenus pour quantifier la résistance à la rupture du matériau :

- ①  $F_{rupt}$  (N) : force à rupture
- 10      ②  $W_{rupt}$  (J/m<sup>2</sup>) : énergie à rupture : surface sous la courbe  $F=f(d)$  / surface du poinçon

Le substrat est constitué d'une mousse néoprène de 13 mm d'épaisseur. Le matériau (composition antirides) est déposé sur ce substrat de façon à obtenir après un séchage de 24h un film d'une épaisseur de 15 à 30µm. Les dépôts ont été réalisés à l'aide d'un tireur de film déposant 650µm humide (c'est-à-dire avant séchage).

20



EXEMPLE COMPARATIF

Cet exemple illustre une composition cosmétique comprenant un agent tenseur sous forme d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale (Cosmo S40), ladite composition étant dépourvue de polymère éthylénique conforme à la présente invention.

La composition est la suivante :

10

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	10 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g

La composition est préparée de la façon suivante :

La phase constituée de l'eau, du phénoxyéthanol, du séquestrant, et de la gomme de xanthane est chauffée à 75°C. On y incorpore ensuite le polymère épaississant (c'est-à-dire le polyacrylamide). Le mélange est agité jusqu'à obtention d'un gel homogène.

La phase constituée par le stéarate de glycéryle, le stéarate de PEG-100, le tartrate de dimyristyle, l'alcool cétéarylique, le C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-pareth-7, le PPG-25-laureth-25, le cyclohexasiloxane et l'alcool stéarylique est chauffée à 75°C. Cette phase est ensuite incorporée à la phase précédente pour réaliser une émulsion. La dispersion aqueuse de silice colloïdale est ensuite incorporée dans l'émulsion à 40-45°C et l'agitation est maintenue jusqu'à refroidissement complet.

#### 20 EXEMPLE 1.

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) et d'une composition comprenant ce polymère en association avec un agent tenseur sous forme d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

\*Préparation du poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

5 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox<sup>®</sup> 141 d'Akzo Nobel).

10 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

15 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

20 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence  
25 intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

Ce polymère présente une masse moyenne en  
30 poids de 89 100 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.19.

\*Préparation de la composition.

La composition est la suivante :

5

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	5 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g
Polymère préparé ci-dessus	5 g

La composition de cet exemple est préparée de la même façon que celle de l'exemple comparatif ci-dessus, cette préparation comportant en outre l'incorporation du polymère préparé ci-dessus à 40-45°C dans l'émulsion après l'introduction de la dispersion aqueuse de silice colloïdale.

10

EXEMPLE 2.

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle) et d'une composition comprenant ce polymère en association avec un agent tenseur sous forme d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

10

\*Préparation du poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle).

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox<sup>®</sup> 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C. On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

10

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.89.

15 \*Préparation de la composition.

La composition est la suivante :

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéaryle et C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -pareth-7 et PPG-25-laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	5 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin	0,40 g

AMPS de Clariant)	
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g
Polymère préparé ci-dessus	5 g

La composition de cet exemple est préparée de la même façon que celle de l'exemple comparatif ci-dessus, cette préparation comportant en outre  
5 l'incorporation du polymère préparé ci-dessus à 40-45°C dans l'émulsion après l'introduction de la dispersion aqueuse de silice colloïdale.

10 EXEMPLE 3 : Mise en évidence de l'effet tenseur rémanent.

Le protocole de quantification de la rémanence de l'effet tenseur a été mis en œuvre pour les trois compositions de l'exemple comparatif, des  
15 exemples 1 et 2.

Ce protocole vise à quantifier le potentiel renforçateur des polymères de l'exemple 1 et de l'exemple 2 (dans l'isododécane) une fois introduits dans une composition anti rides.

20

25

Composition	$F_{rupt}$ (N)	$W_{rupt}$ (J/m <sup>2</sup> )
Exemple comparatif	0.18±0.02	19±3
Exemple 1 (silice CS40 7% + 2.5% de polymère)	0.29±0.01	83±9
Exemple 2 (silice CS40 7% + 2.5% de polymère)	0.34±0.01	98±5

Ces résultats mettent en évidence le rôle renforceur des 2 polymères étudiés en présence d'un agent tenseur. Ce rôle de renfort s'illustrant par une augmentation de la force et de l'énergie à rupture.

EXEMPLE 4 : Effet sur le blanchiment de la peau.

- 10 Les compositions cosmétiques correspondant à l'exemple comparatif et l'exemple 2 ci-dessus ont été étalées à l'aide d'un tire-film mécanique sur une carte de contraste (Prufkarte type 24/5-250 cm<sup>2</sup>) commercialisée par la société Erichsen (épaisseur du film : 30 µm).
- 15 On a ensuite séché les compositions pendant 3 heures à une température de 20°C et des photographies des zones traitées ont été prises.
- On a remarqué dans le cas de la composition de l'exemple comparatif l'apparition de dépôts blancs inesthétiques sur la zone traitée. Dans le cas de la composition de l'exemple 2 selon l'invention, de tels dépôts inesthétiques sont absents.
- 20



## REFERENCES CITEES

- [1] FR-A-2 758 083 ;
- [2] US-6,139,322 ;
- 5 [3] US-6,465,001 ;
- [4] US-5,349,003 ;
- [5] EP-1 038 519 ;
- [6] FR-2 819 429 ;
- [7] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 3 ;
- 10 [8] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 1 ;
- [9] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 6 ;
- [10] FR-2 829 025 ;
- [11] Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology,  
3<sup>ème</sup> édition, volume 21, p.492-507, Wiley
- 15 Interscience, 1983.

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable:
  - au moins un agent tenseur, ledit agent tenseur étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20 % du poids total de la composition;
  - au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère et non hydrosoluble, ledit polymère étant présent en une teneur allant de 0,01 à 20 % du poids total de la composition.
2. Composition cosmétique selon la revendication 1, ladite composition étant une composition antirides.
3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'agent tenseur est un agent produisant à une concentration de 7% dans l'eau une rétraction du *stratum corneum* isolé, mesuré avec un extensomètre, de plus de 1% et de préférence supérieure à 1,5% à 30°C et sous une humidité relative de 40%.
4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'agent tenseur est présent dans la composition en une teneur allant de 1% à 10% du poids total de la composition.
5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans

laquelle l'agent tenseur est choisi parmi les polymères synthétiques, les polymères d'origine naturelle, les silicates mixtes, les microparticules de cire, les particules colloïdales de charges inorganiques et les  
5 mélanges de ceux-ci.

6. Composition cosmétique selon la revendication 5, dans laquelle les polymères synthétiques sont choisis parmi les polymères et  
10 copolymères de polyuréthane, les polymères et copolymères acryliques, les polymères d'acide isophtalique sulfoné, les polymères siliconés greffés, les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou  
15 hydrodispersibles et des unités à LCST et les mélanges de ceux-ci.

7. Composition cosmétique selon la revendication 5, dans laquelle les polymères d'origine naturelle sont choisis parmi les protéines végétales et  
20 hydrolysats de protéines végétales, les polysaccharides d'origine végétales éventuellement sous forme de microgels, les latex d'origine végétale et les mélanges de ceux-ci.

25

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le polymère éthylénique est présent en une teneur allant de 1 à 10% du poids total de la composition.

30

9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit polymère éthylénique séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles l'une avec l'autre et de températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, ledit polymère ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

10. Composition cosmétique selon la revendication 9, dans laquelle le polymère a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieur ou égal à 2,8.

11. Composition cosmétique selon la revendication 10, dans laquelle le polymère a un indice de polydispersité allant de 2,8 à 6.

12. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère présente une masse moyenne en poids (Mw) inférieure ou égale à 300 000.

13. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère présente une masse moyenne en

poids (Mw) va de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

14. Composition cosmétique selon l'une  
5 quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère présente une masse moyenne en nombre (Mn) inférieure ou égale à 70000.

15. Composition cosmétique selon l'une  
10 quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère présente une masse moyenne en nombre (Mn) allant de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

16. Composition cosmétique selon l'une  
15 quelconque des revendications 9 à 11, dans laquelle l'écart de température entre les températures de transition vitreuse (Tg) des première et deuxième séquences est supérieur à 20°C, de préférence supérieur  
20 à 30°C et mieux supérieur à 40°C.

17. Composition cosmétique selon l'une  
quelconque des revendications 9 à 11 et 16, dans laquelle la première séquence est choisie parmi :  
25 a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,  
b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,  
c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,  
30 et la deuxième séquence choisie dans une catégorie a),  
b) ou c) différente de la première séquence.

18. Composition cosmétique selon la revendication 17, dans laquelle la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C a une Tg allant de 40°C à 5 150°C.

19. Composition cosmétique selon la revendication 17 ou 18, dans laquelle la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère ou un 10 copolymère.

20. Composition cosmétique selon la revendication 19, dans laquelle la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, lorsqu'elle est un 15 homopolymère, est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C.

20 21. Composition cosmétique selon la revendication 19, dans laquelle la séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, lorsqu'elle est un copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la 25 concentration sont choisies de façon à ce que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C.

22. Composition cosmétique selon la revendication 20 ou 21, dans laquelle les monomères 30 dont les homopolymères ont des températures de

transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

-les méthacrylates de formule



5 dans laquelle  $R_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $R_1$  représente un groupe cycloalkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$ ,

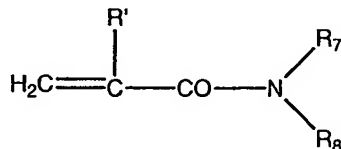
10

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$

dans laquelle  $R_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

15

- les (méth)acrylamides de formule :



20 dans laquelle  $R_7$  et  $R_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyle ; ou  $R_7$  représente H et  $R_8$  représente un  
25 groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $R'$  désigne H ou méthyle ;

- et leurs mélanges.

23. Composition cosmétique selon la revendication 22, dans laquelle les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C sont choisis  
5 parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

24. Composition cosmétique selon la revendication 17, dans laquelle la deuxième séquence  
10 ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère ou un copolymère.

25. Composition cosmétique selon la revendication 24, dans laquelle la séquence de Tg  
15 inférieure ou égale à 20°C, lorsqu'elle est un homopolymère, est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse  
20 inférieures ou égales à 20°C.

26. Composition cosmétique selon la revendication 24, dans laquelle la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, lorsqu'elle est un  
25 copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

27. Composition cosmétique selon les revendications 24 ou 25, dans laquelle les monomères  
30



dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,

- 5  $R_3$  représentant un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$ , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement
- 10 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou  $R_3$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{12}$ -O-POE (polyoxyéthylène avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois), tel qu'un groupe méthoxy-
- 15 POE, ou  $R_3$  représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,

- $R_4$  représentant un groupe alkyle en  $C_6$  à  $C_{12}$  linéaire ou
- 20 ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les
- 25 atomes d'halogène (Cl, Br, I, F) ;

- les esters de vinyle de formule  $R_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où  $R_5$  représente un groupe alkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié ;

30

- les éthers de vinyle et d'alkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  ;

- les N-alkyl en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

5 - et leurs mélanges.

28. Composition cosmétique selon la revendication 27, dans laquelle les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis  
10 parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle.

15 29. Composition cosmétique selon la revendication 17, dans laquelle la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un homopolymère ou copolymère.

20 30. Composition cosmétique selon la revendication 29, dans laquelle la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, lorsqu'elle est un homopolymère, est issue de monomères (ou monomère principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères  
25 préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C.

31. Composition cosmétique selon la revendication 29, dans laquelle la séquence ayant une  
30 Tg comprise entre 20 et 40°C, lorsqu'elle est un copolymère, est issue en totalité ou en partie de un ou

de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

5

32. Composition cosmétique selon la revendication 29, 30 ou 31, dans laquelle les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont choisis parmi  
10 le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

33. Composition cosmétique selon la  
15 revendication 17, dans laquelle la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

34. Composition cosmétique selon la  
20 revendication 33, dans laquelle le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

25 35. Composition cosmétique selon la revendication 33 ou 34, dans laquelle le monomère additionnel est choisi parmi :

-les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant un ou plusieurs atomes de silicium ;

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique ;
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire ;
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$  dans laquelle  $\text{R}_6$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,  $\text{R}_9$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,  $\text{R}_{10}$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou  $\text{R}_{10}$  représente un alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou  $\text{R}_{10}$  représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène.

36. Composition cosmétique selon la revendication 17, dans laquelle ledit polymère éthylénique séquencé comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, et une  
5 deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C.

37. Composition cosmétique selon la revendication 36, dans laquelle la première séquence  
10 ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

15

38. Composition cosmétique selon la revendication 36 et 37, dans laquelle la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que  
20 l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

39. Composition cosmétique selon l'une  
25 quelconque des revendications 36 à 38, dans laquelle la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

30 40. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 39, dans laquelle la

proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

5                    41. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle / acide acrylique),
- 10                    - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- 15                    - une séquence intermédiaire qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle).

20                    42. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère (méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle),
- 25                    - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère
- 30                    statistique (méthacrylate de méthyle/acide

acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle).

43. Composition cosmétique selon l'une  
5 quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :
- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate  
10 d'isobutyle),
  - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
  - une séquence intermédiaire qui est un copolymère  
15 statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

44. Composition cosmétique selon l'une  
20 quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :
- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle),
  - 25 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
  - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de  
30 méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle).

45. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle).

46. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

47. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :



- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle),
- 5 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate
- 10 d'isobornyle/acrylate d'isobutyle).

48. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle le polymère comprend :

- 15 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle),
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à
- 20 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle).

25

49. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle :

- le polymère éthylénique comporte une première séquence ou bloc poly(acrylate
- 30 d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence poly(acrylate d'éthyl-2

hexyle) ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) ; et

- 5 - l'agent tenseur est une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

50. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 40, dans laquelle :

- 10 - le polymère éthéylénique comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) ayant une Tg de - 70°C et une séquence  
15 intermédiaire qui est un polymère statistique (acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle) ;  
- l'agent tenseur est une dispersion aqueuse de silice colloïdale.

20

51. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite composition comprend une phase grasse.

- 25 52. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite composition comprend une phase aqueuse.

- 30 53. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, se présentant sous forme d'émulsion.

54. Utilisation d'un polymère éthylénique tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 48 pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur tel que défini selon l'une quelconque des revendications 3 à 7.

55. Utilisation d'un polymère éthylénique tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 48 dans une composition cosmétique comprenant une dispersion aqueuse de particules colloïdales inorganiques, en particulier de silice, pour prévenir le blanchiment de la peau.

56. Procédé cosmétique de traitement d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 53.

57. Procédé cosmétique selon la revendication 56, dans lequel la composition est appliquée sur le contour de l'œil.

58. Procédé selon la revendication 56 ou 57, dans lequel la composition est une composition de soin ou une composition de maquillage.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 043 345 A (OREAL) 11 octobre 2000 (2000-10-11) * alinéas [0001]-[0006], [0013], [0014], [0019], [0024], [0038]-[0043], [0047], [0066]-[0074] *	1-54, 56-58	A61K7/48
X	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 novembre 2001 (2001-11-30) * revendications 1-23, 26, 27 * * page 13, ligne 13 - page 14, ligne 34 *	1-53	
X	FR 2 832 720 A (OREAL) 30 mai 2003 (2003-05-30) * revendications 1-39, 41, 47 * * page 31, ligne 15 - page 32, ligne 10 * * page 32, ligne 16 - page 33, ligne 18 * * page 33, ligne 22 - page 34, ligne 20 *	1-53	
X	EP 1 279 398 A (OREAL) 29 janvier 2003 (2003-01-29) * alinéas [0043], [0060], [0067], [0070]; revendications 1-22 *	1-53	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
E	EP 1 366 744 A (OREAL) 3 décembre 2003 (2003-12-03) * revendications 1-20 *	1-53	A61K
E	EP 1 411 069 A (OREAL) 21 avril 2004 (2004-04-21) * le document en entier *	1-53	
E	EP 1 366 741 A (OREAL) 3 décembre 2003 (2003-12-03) * revendications 1-16; exemples *	1-53	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 mai 2004		Krattinger, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0311338 FA 639032**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-05-2004**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1043345 A	11-10-2000	FR 2791988 A1	13-10-2000
		AT 248870 T	15-09-2003
		CA 2304389 A1	06-10-2000
		DE 60004913 D1	09-10-2003
		EP 1043345 A1	11-10-2000
		JP 3362784 B2	07-01-2003
		JP 2000319326 A	21-11-2000
		US 6692733 B1	17-02-2004
FR 2809306 A	30-11-2001	FR 2809306 A1	30-11-2001
		AU 766061 B2	09-10-2003
		AU 6245401 A	03-12-2001
		BR 0106661 A	02-04-2002
		CA 2377854 A1	29-11-2001
		CN 1380828 T	20-11-2002
		EP 1283698 A1	19-02-2003
		WO 0189470 A1	29-11-2001
		HU 0302198 A2	28-10-2003
		JP 2003534264 T	18-11-2003
		RU 2223742 C2	20-02-2004
		US 2002115780 A1	22-08-2002
FR 2832720 A	30-05-2003	FR 2832720 A1	30-05-2003
		WO 03046033 A1	05-06-2003
EP 1279398 A	29-01-2003	FR 2827514 A1	24-01-2003
		CN 1397265 A	19-02-2003
		EP 1279398 A2	29-01-2003
		JP 2003073222 A	12-03-2003
		US 2003059392 A1	27-03-2003
EP 1366744 A	03-12-2003	FR 2840209 A1	05-12-2003
		EP 1366744 A1	03-12-2003
		JP 2004002432 A	08-01-2004
		US 2004009136 A1	15-01-2004
EP 1411069 A	21-04-2004	EP 1411069 A2	21-04-2004
		WO 2004028492 A2	08-04-2004
		WO 2004028493 A2	08-04-2004
		WO 2004028488 A2	08-04-2004
		WO 2004028489 A2	08-04-2004
		WO 2004028490 A2	08-04-2004
		WO 2004028491 A2	08-04-2004
		WO 2004028494 A2	08-04-2004
		WO 2004028485 A2	08-04-2004
		WO 2004028486 A2	08-04-2004

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0311338 FA 639032

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14-05-2004

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1411069 A		WO 2004028487 A2	08-04-2004
EP 1366741 A	03-12-2003	FR 2840205 A1	05-12-2003
		EP 1366741 A1	03-12-2003
		JP 2004002435 A	08-01-2004
		US 2004039101 A1	26-02-2004

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82